

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Translation**

German Democratic Republic  
Office for Inventions and Patents  
**Patent Specification 126 977**

- (71) VEB Kombinat Chemische Werk Buna, Schkopau, DL
- (72) Dipl.-Chem. Stefan Auerbach; Dipl.-Chem. Inge Stenzel; Dipl.-Chem. Gerd Richter
- (73) see (72)
- (74) Gerhard Henke, VEB Kombinat Chemische Werke Buna,  
Patent Department, 4212 Schkopau
- 

- (54) Polyethylene Composition for Chemo-Galvanic Coatings

126977

### Polyethylene Composition for Chemo-Galvanic Coatings

The invention relates to a polyethylene composition which is particularly suited for the application of galvanic coatings.

Pre-requisite for chemical metal deposition on polyethylene compositions is the possibility of chemically or mechanically roughening the surface of the molding body. Up to now, metallization is known of unmodified ethylene polymers. The necessary pre-treatment of the surface of the molding bodies takes place by means of electron radiation or other chemical methods, such as for example halogenation, Chlorine treatment under UV light, ionic etching with high-frequency activated oxygen.

For metallization of cables, chromium sulfuric acid is employed for roughening, combined with electronic bombardment.

The metallization of unmodified polyethylene using sulfuric acid and oxidizing substances is described in DL-PS 83 836.

Roughening the surface by means of gases, for example chlorine or other halogens can only be managed with high equipment expenditure because of the corrosive effect of these substances.

When radio-chemical means are employed, radiation shadows lead to uneven metal coating, which does ensure required adhesive solidity between metal film and plastic material, but which does not satisfy the specifications with respect to the required degree of coverage.

When using unmodified polyethylene, adequate adhesive strength can only be attained by extreme etching conditions (long etching time, high etching temperature, highly oxidizing etching substances).

It is the purpose of the invention to simplify the pre-treatment, to improve the coverage and to warrant excellent adhesive strength between plastic material and metal film.

The invention is based on the object of developing a polyethylene composition by means of suitable additions, which, on the one side possesses the pre-requisite for sufficient adhesive strength of chemically produced metal coatings, and, on the other side affords, for purposes of metallization, a suitable surface modification under significantly milder etching conditions.

According to the invention, the object is solved in that a polyethylene composition is utilized which consists of a mixture of 15 to 95, preferably 60 to 90 percent by weight of a high-density ( $0.940$  to  $0.970$  g/cm<sup>3</sup>) homo- or with propene, butene-(1) or with hexene-(1) co-polymerized ethylene - produced on low pressure basis - and 5 to 85 percent by weight, preferably 10 to 40 percent by weight of a low-density ( $0.910$  to  $0.935$  g/cm<sup>3</sup>) ethylene polymer.

The polyethylene composition may beneficially receive an addition of one or several filler substances in a volume of 0.5 to 50 percent by weight, preferably 2.5 to 30 percent by weight, in proportion to the entire polyethylene composition.

Appropriate filler materials are barium-sulfate, calcium carbonate, soapstone, titanium dioxide, oxide of zinc, calcium sulfate, glass fibers, asbestos fibers, lithopone as well as calcium-, magnesium- and aluminum silicates.

The filler substance contributes the added benefits of increasing the hardness of the molding composites and of decreasing shrinkage and distortion.

The polyethylene composition may contain small percentages of one or several additives, such as stabilizers, pigments, antistatica, lubricants, etc.

Mixing of components can be done in powder form, powder-granulate form as well as in granulate form.

The inventive polyethylene composition has the benefit of surface modification facilitated by relatively mild etching conditions and, based thereon, excellent adhesive strength and coverage with metal films of molding bodies made therefrom.

In the following, the invention will be explained by means of several exemplary embodiments.

#### Example 1

Polyethylene having a density of  $0.952 \text{ g/cm}^3$  is mixed, in granulate form, with 15% of a polyethylene having a density of  $0.923 \text{ g/cm}^3$ , and homogenized via subsequent granulation by means of customary aggregates.

Plates which are produced from the granulate by injection molding or extrusion are etched in a solution consisting of

17 gr  $\text{CrO}_3$

60 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2\text{O}$  dist. ad 100 ml

at  $90^\circ\text{C}$  for 15 minutes.

After brief intermediary rinsing in distilled water, the plates are sensitized in a solution consisting of

20 gr  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

70 ml  $\text{HCl}$  conc.

920 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dist.

for 2 minutes at  $18^\circ\text{C}$ . After another intermediary rinse in distilled water, the surface is seeded with silver in a solution consisting of

1 gr  $\text{AgNO}_3$

15 ml  $\text{NH}_4$  25%

950 ml  $\text{H}_2\text{O}$

The plates which were activated in this manner can be metallized in commercial chemical copper-plating solutions and subsequently be subjected to further galvanic treatment.

A copper film having a coating thickness of 50  $\mu\text{m}$ , galvanically reinforced, has an adhesive strength of 2.6 to 3.5 kp/25 mm.

### Example 2

A mixture of 80% polyethylene (density  $0.965 \text{ g/cm}^3$ ) and 20% polyethylene (density  $0.920 \text{ g/cm}^3$ ), stabilized with 0.05 distearyl-thiodipropionate and 0.05% 2,6-ditertiarybutyl-p-cresol is galvanized as in Example 1.

The metal-plastic bond of a 50 $\mu$  thick copper film on test plates of said material presents an adhesive strength of 3.1 to 3.5 kp/25 mm.

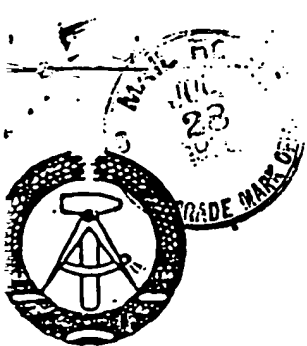
### Example 3

Polyethylene (density  $0.959 \text{ g/cm}^3$ ) is mixed with 25% polyethylene (density  $0.916 \text{ g/cm}^3$ ) and 15%  $\text{BaSO}_4$  in powder-form - then homogenized by granulation and subjected to further treatment as described in Example 1. The galvano-plast compounds produced according to this technology have an adhesive strength in excess of 3.2 kp/25 mm.

**Patent Claims**

1. Polyethylene composition for chemo-galvanic coatings, **characterized in that** the polyethylene composition consists of 15 to 95% by weight, preferably 60 to 90% by weight of a homo- or of an ethylene copolymerized with propylene, butene-(1) or hexene-(1), having a density of 0.940 to 0.970 g/cm<sup>3</sup>, and 5 to 85 % by weight, preferably 10 to 40% by weight, of an ethylene-polymer having a density of 0.910 to 0.935 g/cm<sup>3</sup>, as well as possibly of 0.5 to 50% by weight, in proportion to the total polyethylene composition, preferably 2.5 to 30% by weight of filler substances.
  
2. Polyethylene composition according to Claim 1, **characterized in that** as filler substances are employed barium-sulfate, calcium carbonate, soapstone, titanium dioxide, oxide of zinc, calcium sulfate, glass fibers, asbestos fibers, lithopone as well as calcium-, magnesium- and aluminum silicates, either alone or as a mixture.





EP/B N 131

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 126 977

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

|      |                     |      | Int. Cl. <sup>2</sup>       |
|------|---------------------|------|-----------------------------|
| (11) | 126 977             | (45) | 24.08.77 2(51) C 08 L 23/04 |
| (21) | WP C 08 I / 160 804 | (22) | 04.02.72                    |

---

(71) VEB Kombinat Chemische Werke Buna, Schkopau, DL

(72) Auerbach, Stefan, Dipl.-Chem.; Stenzel, Inge, Dipl.-Chem.;  
Richter, Gerd, Dipl.-Chem., DL

(73) siehe (72)

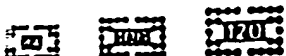
(74) Gerhard Henke, VEB Kombinat Chemische Werke Buna,  
Patentabteilung, 4212 Schkopau

---

(54) Polyäthylenmasse für chemogalvanische Überzüge

---

6 Seiten



(157) Ag 101 00 10 1 0 7700

ANEP 1002

126 977 - 1 -

### Polyäthylenmasse für chemogalvanische Überzüge

Die Erfindung betrifft eine Polyäthylenmasse, die für das Aufbringen galvanischer Überzüge besonders geeignet ist.

Voraussetzung für eine chemische Metallabscheidung an Polyäthylenmassen ist die Möglichkeit, die Oberfläche des Formkörpers chemisch bzw. mechanisch aufzurauen. Bisher ist die Metallisierung von unmodifizierten Äthylenpolymeren bekannt. Die nötige Vorbehandlung der Oberfläche der Formkörper geschieht mittels Elektronenbestrahlung bzw. anderer chemischer Verfahren, wie z. B. Halogenisierung, Chlorbehandlung unter UV-Licht, Ionenätzung mit hochfrequenzaktiviertem Sauerstoff.

Zur Metallisierung von Kabeln wird in Kombination mit Elektronenbeschuss Chromschwefelsäure zur Aufrauhung verwendet.

Die Metallisierung von unmodifiziertem Polyäthylen unter Verwendung von Schwefelsäure und oxidierenden Substanzen wird im DL-PS 83 836 beschrieben.

Das Aufrauen der Oberfläche mittels Gasen, z. B. Chlor oder anderer Halogene, kann auf Grund der korrodierenden Wirkung dieser Substanzen nur mit einem hohen apparativen

Aufwand beherrscht werden.

Beim Einsatz strahlenchemischer Mittel führen Strahlungsschatten zu einer ungleichmäßigen Metallbeschichtung, die zwar die erforderliche Haftfestigkeit zwischen Metallfilm und Plastwerkstoff gewährleistet, bezüglich benötigtem Bedeckungsgrad den Anforderungen aber nicht genügt.

Bei Verwendung von unmodifiziertem Polyäthylen kann nur durch extreme Beizbedingungen (lange Beizzeit, hohe Beiztemperatur, stark oxidierende Beizmittel) eine genügende Haftfestigkeit erreicht werden.

Es ist Zweck der Erfindung, die Vorbehandlung zu vereinfachen, die Bedeckung zu verbessern sowie eine gute Haftfestigkeit zwischen Plast und Metallfilm zu garantieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Polyäthylenmasse mittels geeigneter Zusätze zu entwickeln, die einerseits die Voraussetzung für ausreichende Haftfestigkeiten von chemisch erzeugten Metallschichten besitzt, andererseits eine für Metallisierungszwecke geeignete Oberflächenveränderung mit wesentlich milderem Beizbedingungen ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine Polyäthylenmasse verwendet, die aus einem Gemisch von 15 bis 95 vorzugsweise 60 bis 90 Gewichtsprozent eines auf Niederdruckbasis hergestellten hochdichten ( $0,940$  bis  $0,970 \text{ g/cm}^3$ ) homo- oder mit Propen, Buten-(1) oder Hexen-(1) copolymerisiertem Äthylens und 5 bis 85 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 40 Gewichtsprozent, eines niederdichten ( $0,910$  bis  $0,935 \text{ g/cm}^3$ ) Äthylenpolymeren, besteht.

Der Polyäthylenmasse können vorteilhaft ein oder mehrere Füllstoffe in einer Menge von 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 2,5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Polyäthylenmasse zugesetzt werden.

Als Füllstoffe eignen sich Schwerspat, Calciumcarbonat, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Calciumsulfat, Glasfasern, Asbestfasern, Lithopone sowie Calcium-, Magnesium- und Aluminiumsilikate.

Der Füllstoff bringt die zusätzlichen Vorteile, die Härte der Formmassen zu erhöhen sowie Schwindung und Verzug zu vermindern.

Die Polyäthylenmasse kann geringe Anteile eines oder mehrerer Additive, wie Stabilisatoren, Pigmente, Antistatika, Gleitmittel usw. enthalten.

Das Vermischen der Komponenten kann sowohl in Pulver-, in Pulver/Granulat als auch in Granulatform erfolgen.

Die erfindungsgemäße Polyäthylenformmasse besitzt den Vorteil einer durch relativ milde Beizbedingungen möglichen Oberflächenveränderung und darauf beruhend, einer guten Haftfestigkeit sowie Bedeckung daraus hergestellter Formkörper mit Metallfilmen.

Die Erfindung soll nachstehend durch einige Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Polyäthylen der Dichte  $0,952 \text{ g/cm}^3$  wird mit 15 % eines Polyäthylens der Dichte von  $0,923 \text{ g/cm}^3$  in Granulatform vermischt und durch nachfolgendes Granulieren mittels üblicher Aggregate homogenisiert.

Aus dem Granulat durch Spritzgießen bzw. Verpressen gefertigte Platten werden in einer Lösung, bestehend aus

17 g  $\text{CrO}_3$

60 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2\text{O}$  dest. ad 100 ml

bei  $90^\circ\text{C}$  15 min. gebeizt.

Nach kurzer Zwischenspülung in dest. Wasser werden die Platten in einer Lösung bestehend aus

126 976 -4-

20 g  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

70 ml  $\text{HCl}$  conc

920 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest.

2 min. bei  $18^\circ\text{C}$  sensibilisiert. Nach einer erneuten Zwischenspülung in dest. Wasser wird die Oberfläche in einer Lösung bestehend aus

1 g  $\text{AgNO}_3$

15 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%ig

950 ml  $\text{H}_2\text{O}$

mit Silber bekeimt.

Die auf diese Weise aktivierten Platten lassen sich in handelsüblichen chemischen Verkupferungslösungen metallisieren und anschließend galvanisch weiterbehandeln.

Ein auf  $50\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke galvanisch verstärkter Kupferfilm weist eine Haftfestigkeit von 2,6 bis 3,5 kp/25 mm auf.

#### Beispiel 2

Ein mit 0,05 % Diärylthiodipropionat und 0,05 % 2,6-Ditertiärbutyl-p-Kresol stabilisiertes Gemisch aus 80 % Polyäthylen der Dichte  $0,965\text{ g/cm}^3$  sowie 20 % Polyäthylen der Dichte  $0,920\text{ g/cm}^3$  wird wie im Beispiel 1 galvanisiert.

Der Metall-Plastverbund eines  $50\text{ }\mu\text{m}$  dicken Kupferfilms auf Probeplatten dieses Materials weist eine Haftfestigkeit von 3,1 bis 3,5 kp/25 mm auf.

#### Beispiel 3

Polyäthylen der Dichte  $0,959\text{ g/cm}^3$  wird mit 25 % Polyäthylen der Dichte  $0,916\text{ g/cm}^3$  und 15 % pulverförmigem  $\text{BaSO}_4$  vermischt, durch Granulieren homogenisiert und wie im Beispiel 1 beschrieben weiterbehandelt. Nach dieser Technologie hergestellte Galvano-Plastverbunde besitzen Haftfestigkeiten von über 3,2 kp/25 mm.

126 976 -5-

Patentansprüche

1. Polyäthylenmasse für chemogalvanische Überzüge, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyäthylenmasse aus 15 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% eines homo- oder eines mit Propylen, Buten-(1) oder Hexen-(1) copolymerisiertem Äthylens mit einer Dichte von 0,940 bis 0,970 g/cm<sup>3</sup> und 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, eines Äthylenpolymeren mit einer Dichte von 0,910 bis 0,935 g/cm<sup>3</sup> sowie gegebenenfalls 0,5 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtpolyäthylenmasse, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, Füllstoffen besteht.
2. Polyäthylenmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoff Schwerspat, Calciumcarbonat, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Calciumsulfat, Glasfasern, Asbestfasern, Lithopone sowie Calcium-, Magnesium- und Aluminiumsilikate allein oder im Gemisch eingesetzt werden.